

**Bibliographic Information**

**Polymerization of chloroprene.** Miller, Kenneth L. (E. I. Du Pont de Nemours & Co.). (1965), 4 pp. DE 1186215 19650128 Patent language unavailable. Priority: US 19611102. CAN 62:67271 AN 1965:67271 CAPLUS (Copyright 2004 ACS on SciFinder (R))

**Patent Family Information**

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
DE 1186215		19650128	DE	

Priority Application

US	19611102
----	----------

**Abstract**

An aq. emulsion of chloroprene (2-chloro-1,3-butadiene) or a mixt. of chloroprene with  $\leq 10\%$  of a  $\text{CH}_2\text{C}$  group-contg. monomer is polymerized with 0.015-0.025 mole % of a dialkylxanthogen sulfide in which the alkyl radicals contain 3-4 C atoms. The polymerization is performed at 15-25° and a pH of 5-11 and catalyzed by first adding sep. 0.00065-0.0013 mole % of a C4-21 org. hydroperoxide, preferably  $\alpha, \alpha$ -dimethylbenzyl hydroperoxide (I), and 0.1-0.3% of an inorg., H<sub>2</sub>O-sol. persulfate, such as (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. To initiate and maintain the reaction,  $\geq 0.05\%$  of an inorg., H<sub>2</sub>O-sol. hydrosulfite and (or) pyrosulfite is added. For example, a mixt. of chloroprene 100, 4.7 diisopropylxanthogen disulfide 4.7, oleic acid 3.8, I 0.14, and NaOH 0.24 were emulsified in H<sub>2</sub>O 133.33 parts by agitation in N. A mixt. of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0.20, Na 2-anthraquinonesulfonate 0.006, and H<sub>2</sub>O 5 parts was then added. Polymerization was started when 0.067 part solid Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O was added and maintained by addn. of a soln. of 0.01 part Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O and 0.0002 part NaOH in 0.23 part H<sub>2</sub>O at such a rate that the sp. gr. increased .apprx.0.005 g./ml./min. The polymerization was stopped when a sp. gr. of 1.063 at 20° had been attained (82% chloroprene converted). The initial liquid polymer was dried and had solidified after 2 days. It was compounded with carbon black, MgO, ZnO, and the usual rubber additives and molded to give a product of good tensile strength and elasticity.



# AUSLEGESCHRIFT

## 1 186 215

Internat. Kl.: C 08 d

Deutsche Kl.: 39 c - 25/05

Nummer: 1 186 215

Aktenzeichen: P 30501 IV d/39 c

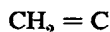
Anmeldetag: 2. November 1962

Auslegetag: 28. Januar 1965

## 1

Die Erfindung betrifft die Herstellung von Polymerisaten des Chloroprens (2-Chlor-1,3-butadien).

Mit dem Ausdruck »Chloroprenpolymerisate« sind Homo- und Mischpolymere des Chloroprens mit bis zu 10 Gewichtsprozent, bezogen auf den gesamten Monomergehalt, an anderen, die Gruppe



enthaltenden Monomeren, z. B. vinylsubstituierten aromatischen Verbindungen, wie Styrol, Vinyltoluole und Vinylnaphthaline, Ester und Nitrile der Acryl- und Methacrylsäure, wie Methylmethacrylat und Acrylnitril, und konjugierte Diolefinverbindungen, wie 1,3-Butadien, Isopren und 2,3-Dichlor-1,3-butadien, gemeint. Vorzugsweise wird Chloropren nicht in Gegenwart eines anderen mischpolymerisierbaren Monomeren polymerisiert, um Produkte mit guter Zugfestigkeit zu erhalten.

Chloroprenpolymere mit niedrigem Molekulargewicht und relativ niedriger Viskosität, die durch Polymerisation von Chloropren in Gegenwart einer genügenden Menge eines Dialkylxanthogendisulfids hergestellt wurden, sind als Weichmacher für Chloroprenpolymere von höherem Molekulargewicht besonders nützlich, da sie mit diesen gemeinsam ausgehärtet werden können. Wichtig ist aber, daß diese niedrigviskosen Polymeren selbst zu Vulkanisaten mit guten Festigkeitseigenschaften aushärten, wenn die Festigkeitseigenschaften der Polymeren, in die sie eingebaut werden, nicht nachteilig beeinflusst werden sollen. Die Polymerisation von Chloropren zu niedrigmolekularen Polymeren in Gegenwart von Dialkylxanthodendisulfiden als Modifizierungsmittel muß unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen durchgeführt werden, wenn die erhaltenen Vulkanisate befriedigende Zugfestigkeit aufweisen sollen. Da die Dialkylxanthodisulfide die Polymerisation eher verzögern, ist die Einleitung und Aufrechterhaltung der Polymerisation unter diesen Bedingungen bei Anwendung üblicher Polymerisationseinleitungsverfahren schwierig.

Erfindungsgemäß werden Chloroprenpolymere durch Polymerisation von Chloropren oder dessen Mischungen mit bis zu 10% eines die Gruppe  $\text{CH}_2 = \text{C}$  enthaltenden Monomeren in wäßriger Emulsion in Gegenwart eines Dialkylxanthogendisulfids hergestellt, dessen Alkylgruppen 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten, wobei das Dialkylxanthogendisulfid in Mengen von 0,01 bis 0,04 Molteilen je 100 Gewichtsteile Monomeres vorliegt. Man

### Verfahren zur Herstellung von Chloroprenpolymerisaten

## Anmelder:

E. I. du Pont de Nemours and Company,  
Wilmington, Del. (V. St. A.)

## Vertreter:

Dr.-Ing. W. Abitz, Patentanwalt,  
München 27, Pienzenauer Str. 28

## Als Erfinder benannt:

Kenneth Leron Miller, Lyndon, Ky. (V. St. A.)

## Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 2. November 1961  
(149 508)

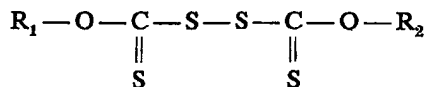
## 2

arbeitet bei einer Temperatur von 15 bis 25° C, einem pH-Wert von 5 bis 11 und in Gegenwart eines Katalysatorsystems, das je 100 Gewichtsteile Monomeres

- 0,00065 bis 0,0013 Mol eines organischen Hydroperoxyds,
- 0,1 bis 0,3 Gewichtsteile eines anorganischen wasserlöslichen Persulfats und
- wenigstens 0,05 Gewichtsteile eines anorganischen wasserlöslichen Hydrosulfits und/oder Pyrosulfits enthält,

wobei a) und b) dem Polymerisationssystem vor Einleitung der Polymerisation getrennt zugesetzt werden und die Polymerisation dann durch Zugabe von c) eingeleitet und aufrechterhalten wird.

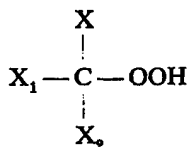
Die Dialkylxanthogendisulfide haben die Formel



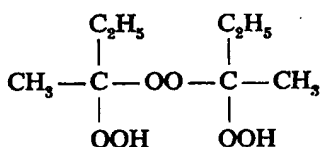
worin  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  Alkylgruppen mit 1 bis 8, vorzugsweise 3 bis 4 Kohlenstoffatomen sind. Wenigstens

ungefähr 0,01 Mol sind erforderlich, um ein niedrigmolekulares Polymeres zu erhalten, das als Weichmacher für festere Polymere brauchbar ist. Bei Verwendung von mehr als 0,04 Mol haben die erhaltenen Vulkanisate eine unbefriedigende Zugfestigkeit. Die bevorzugte Menge beträgt ungefähr 0,015 bis 0,025 Mol.

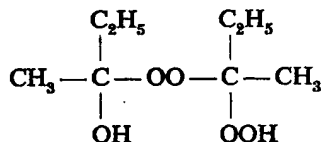
Die organischen Hydroperoxyde mit 4 bis 21 Kohlenstoffatomen sind besonders wertvoll. Eine repräsentative Klasse von Hydroperoxyden sind die tertiären organischen Hydroperoxyde, die der Formel



entsprechen, worin X, X<sub>1</sub> und X<sub>2</sub> unabhängig voneinander aus der Gruppe der aliphatischen acyclischen, aliphatischen cyclischen Aryl-, Alkaryl- und Aralkylreste gewählt sind, wobei zwei oder drei der Gruppen X zusammen mit dem an die Hydroperoxygruppe gebundenen Kohlenstoffatomen zu einem Ringsystem mit einem bis zwei Ringen verbunden sein können, wobei jeder Ring 5 bis 6 Kohlenstoffatome enthält, und wobei das direkt an die Hydroperoxygruppe gebundene Kohlenstoffatom kein Teil eines aromatischen Ringes ist. Beispiele geeigneter organischer Hydroperoxyde sind Cumolhydroperoxyd ( $\alpha, \alpha$ -Dimethylbenzylhydroperoxyd), tert.-Butylhydroperoxyd, Diisopropylbenzolhydroperoxyd, Pinanhydroperoxyd, Methanhydroperoxyd (das Hydroperoxyd von 1-Isopropyl-4-methylcyclohexan) und p-Dodecyl- $\alpha, \alpha$ -dimethylbenzylhydroperoxyd. Eine andere Gruppe geeigneter Hydroperoxyde sind die Ketonperoxyde, wie Cyclohexanonperoxyd und Methylketonperoxyd. Methyläthylketonperoxyd beispielsweise ist eine Mischung, die hauptsächlich aus



und



besteht. Es können Mischungen dieser Peroxyde benutzt werden. Zur Einleitung der Polymerisation werden wenigstens ungefähr 0,00065 Mol Hydroperoxyd je 100 Gewichtsteile des Monomeren benötigt. Bei Verwendung von mehr als 0,0013 Mol verläuft die Polymerisation zu rasch, um sich noch regeln zu lassen.

Die verwendbaren wasserlöslichen anorganischen Persulfate sind vorzugsweise die Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze der Perschwefelsäure. Es können auch Mischungen dieser Persulfate verwendet werden. Bei Verwendung von weniger als 0,1 Teil verläuft die Polymerisation zu langsam, und sie ist schwierig zu kontrollieren, wenn man mehr als 0,3 Teile verwendet.

Der Bestandteil c) des Katalysatorsystems ist ein wasserlösliches anorganisches Hydrosulfit oder wasserlösliches anorganisches Pyrosulfit oder eine Mischung hiervon. Die Natriumsalze werden bevorzugt, da sie leicht verfügbar sind. Natriumhydrosulfit (auch Natriumdithionit genannt) ist als Dihydrat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) verfügbar. Die angegebene Mindestmenge von 0,05 Gewichtsteilen bezieht sich auf das wasserfreie Material. Natriumpyrosulfit (auch Natriummetabisulfit genannt) hat die Formel  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ . Die Menge dieses Bestandteils wird etwas schwanken, je nach der Aktivität der jeweiligen Chargen des monomeren Ausgangsgutes. Man benötigt wenigstens eine Gesamtmenge von etwa 0,05 Gewichtsteilen je 100 Gewichtsteile Monomeres, um die Polymerisation einzuleiten und mit befriedigender Geschwindigkeit aufrechtzuerhalten. Der bevorzugte Bereich liegt bei ungefähr 0,06 bis ungefähr 0,12 Teilen. Ein bevorzugtes Verfahren zum Einleiten der Polymerisation besteht darin, 50 bis 90% des Salzes auf einmal zuzusetzen und die Polymerisation dann mit der gewünschten Geschwindigkeit durch allmähliche Zugabe des Salzes in erforderlichem Umfang aufrechtzuerhalten.

Die Polymerisation wird in wässriger Emulsion unter Benutzung der für Chloroprenpolymerisationen üblichen Emulgatoren durchgeführt. Dazu gehören wasserlösliche Salze von Verbindungen der folgenden Typen: langkettige Fettsäuren, dimerisierte Fettsäuren, Harze und modifizierte Harze oder teilpolymerisierte Harze, Fettalkoholsulfate und Arylsulfonsäuren oder deren Formaldehydkondensate, wie Nonylbenzolsulfonsäure oder das Formaldehydkondensationsprodukt der Naphthalinsulfonsäure.

Es wurde gefunden, daß die Dialkylxanthogendisulfide bei einem pH des Polymerisationssystems zwischen ungefähr 5 und 11 am wirksamsten sind, da sonst die erzeugten Polymeren leicht eine zu hohe Viskosität haben, um sich als Weichmacher für festere Polychloroprene befriedigend verwenden zu lassen. Der bevorzugte pH-Bereich liegt bei ungefähr 6 bis 10.

Die Temperatur soll, wie erwähnt, im Bereich von 15 bis 25° C liegen. Unterhalb ungefähr 15° C verläuft die Polymerisation zu langsam. Oberhalb ungefähr 25° C härten die hergestellten Polymeren zu Vulkanisaten mit schlechterer Zugfestigkeit.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine wässrige Emulsion, die das Monomere, das Dialkylxanthogendisulfid, den Emulgator und Wasser enthält, nach üblichen Verfahren hergestellt. Der Monomergehalt der wässrigen Emulsion ist nicht kritisch, beträgt jedoch gewöhnlich 30 bis 60 Gewichtsprozent des Gesamtgewichts der Emulsion. Es ist gewöhnlich zweckmäßig, das organische Hydroperoxyd der wässrigen Emulsion des Monomeren zuzusetzen. Sauerstoff wird, wie bei Chloroprenpolymerisationen üblich, aus der Atmosphäre über dem Polymerisationsmedium ausgeschlossen. Das geschieht zweckmäßig, indem man das Reaktionsgefäß mit einem Strom eines Inertgases, wie Stickstoff, spült und eine Stickstoffatmosphäre über dem Polymerisationsmedium aufrechterhält. Die Temperatur wird nach üblichen Methoden auf ungefähr 15 bis 25° C eingestellt.

Zu der Monomerenemulsion wird dann das Persulfat, vorzugsweise als Wasseremulsion, zugefügt. Gegebenenfalls kann diese Wasseremulsion auch eine

kleine Menge des Natriumsalzes der 2-Anthrachinon-sulfonsäure enthalten. Das ist kein wesentlicher Teil der Erfindung, sondern liefert nur eine zusätzliche Aktivierung, um mögliche Aktivitätsschwankungen einzelner Monomerenchargen auszugleichen.

Die Polymerisation wird dann durch Zugabe des Hydrosulfits oder Pyrosulfits eingeleitet. Dieses Salz kann anfangs entweder als fester Stoff oder als wäßrige Lösung zugefügt werden. Um die gewünschte Polymerisationsgeschwindigkeit aufrechtzuerhalten, werden weitere Mengen zweckmäßig in Form einer wäßrigen Lösung zugesetzt.

Nach Erzielung der gewünschten Monomerenumwandlung wird die Polymerisation in üblicher Weise durch Zusatz üblicher Kurzstopppmittel, wie sie beispielsweise in der USA.-Patentschrift 2 576 009 beschrieben sind, unterbrochen. Gegebenenfalls kann man nicht umgesetzte Monomere nach bekannten Methoden entfernen, wie beispielsweise in der USA.-Patentschrift 2 467 769 beschrieben. Das Polymere kann nach bekannten Verfahren, wie durch Walzentrocknen nach der Vorschrift der USA.-Patentschrift 2 914 497 oder durch Koagulation des festen Polymeren und Abtrennung von der wäßrigen Phase, isoliert werden.

Bei der ersten Isolierung sind die erfindungsgemäß hergestellten Polymeren recht flüssig mit Brookfield-Viskositäten bei 60° C im Bereich von ungefähr 350 000 bis 1 200 000 cP. Sie kristallisieren jedoch rasch und verwandeln sich in 1 oder 2 Tagen in krümelige elastische Feststoffe von faktisähnlicher Konsistenz, können aber durch Erwärmen auf 60° C wieder in ihren flüssigen Zustand gebracht werden. Unter Anwendung üblicher Härtungsverfahren für Polychloropren können sie zu Vulkanisaten mit ausgezeichneter Zugfestigkeit gehärtet werden. Diese Eigenschaften machen sie zur Verwendung als Weichmacher für festere Chloroprenpolymere außerordentlich geeignet.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung; Teile beziehen sich auf Gewicht, soweit nicht anders angegeben.

#### Beispiel 1

Eine Emulsion wird nach dem folgenden Ansatz hergestellt:

	Teile
Chloropren .....	100
Diisopropylxanthogendisulfid .....	4,7 (0,017 Mol)
Ölsäure .....	3,8
$\alpha,\alpha$ -Dimethylbenzylhydroperoxyd (Cumolhydroperoxyd) .....	0,14 (0,0092 Mol)
Natriumhydroxyd .....	0,24
Wasser .....	133,33

Die Emulgierung wird durch Mischen des Chloroprens, des Diisopropylxanthogendisulfids, der Ölsäure und des Cumolhydroperoxyds und Emulgieren dieser Mischung mit der wäßrigen Lösung des Natriumhydroxyds durchgeführt. Die Emulgierung erfolgt unter Stickstoff. Das pH des Systems beträgt 9. Während der Polymerisation wird im Polymerisationsgefäß eine Stickstoffatmosphäre aufrechterhalten und langsam gerührt.

Zu der so hergestellten Emulsion wird eine Lösung der folgenden Zusammensetzung zugegeben:

	Teile
Ammoniumpersulfat .....	0,20
Natrium-2-anthrachinonsulfonat ....	0,006
Wasser .....	5,0

Bis zu diesem Zeitpunkt ist keine Polymerisation eingetreten. Die Polymerisation wird jetzt durch Zugabe von 0,067 Gewichtsteilen (bezogen auf 100 Gewichtsteile Chloropren) an festem Natriumhydrosulfidhydrat zu dem System (0,056 Teile auf Basis der wasserfreien Substanz) eingeleitet. Danach wird die Polymerisation durch Zugabe der nötigen Menge einer Lösung, die 0,01 Gewichtsteile Natriumhydrosulfidhydrat, 0,0002 Teile Natriumhydroxyd und 0,23 Teile Wasser enthält, aufrechterhalten. Die Polymerisation verläuft mit einer solchen Geschwindigkeit, daß das spezifische Gewicht um ungefähr 0,0005 g/ccm je Minute ansteigt.

Man bricht die Polymerisation ab, wenn eine spezifische Dichte des Latex von 1,063 bei 20° C (eine Chloroprenumwandlung von 82%) erreicht ist, indem man 0,015 Teile Phenothiazin und 0,015 Teile 4-tert.-Butylbrenzcatechin, die in Toluol gelöst und in Wasser unter Verwendung des Natriumsalzes eines Formaldehyd-naphthalinsulfonsäure-Kondensats und von Natriumlaurylsulfat emulgiert sind.

Das Polymere wird durch Walzentrocknen isoliert. Dieses wird auf einem 20 cm verchromten Doppelwalzentrockner bei einer Walzengeschwindigkeit von 20 U/Min. und einem Dampfdruck von 5,6 atü durchgeführt. Der Latex wird kontinuierlich in den Walzenspalt eingeführt. Das Polymere wird von den Walzen durch Abstreifmesser entfernt.

Das Polymere wird zuerst als Flüssigkeit mit einer Brookfield-Viskosität bei 60° C von ungefähr 470 000 cP isoliert. Es kristallisiert jedoch rasch und verwandelt sich innerhalb zweier Tage in einen krümeligen elastischen Feststoff von faktisähnlicher Konsistenz. Durch Erwärmen auf 60° C kann es in seinen flüssigen Zustand zurückgeführt werden.

Das Polymere wird nach folgendem Ansatz gemischt:

	Teile
Polymere .....	100
N-Phenyl-2-naphthylamin .....	2
Hochabriebfester Ofenruß .....	10
Magnesiumoxyd .....	4
Zinkoxyd .....	10
Di-o-tolylguanidin .....	3
Monoäthanolamin .....	4,1

Das Härten wird durchgeführt, indem man 5 Minuten in einer offenen Form und 15 Minuten in einer geschlossenen Form bei einem Druck von 31,3 kg/cm<sup>2</sup> auf 152° C erwärmt. Die Zugfestigkeitseigenschaften, bestimmt nach der ASTM-Methode D 412-51 T, sind:

Modul bei 400% Dehnung, kg/cm <sup>2</sup>	101,95
Zerreißeigenschaft, kg/cm <sup>2</sup> .....	152,57
Dehnung beim Bruch, % .....	505

Ähnliche Ergebnisse erhält man, wenn das Diisopropylxanthogendisulfid durch eine der folgenden Verbindungen ersetzt wird:

Diäthylxanthogendisulfid,  
Dibutylxanthogendisulfid,  
Bis-(2-äthylhexyl)-xanthogendisulfid.

#### Beispiele 2 und 3

Es werden Polymerisationen nach der in Beispiel 1 gegebenen Vorschrift durchgeführt, außer daß andere Mengen Diisopropylxanthogendisulfid verwendet werden. Die Polymeren werden, wie im Beispiel 1 beschrieben, gemischt und gehärtet, außer daß der Mischungsumsatz an Stelle von 10 Teilen Ofenruß 20 Teile leicht verarbeitbaren Kanalruß enthält.

Die folgende Tabelle faßt die Ergebnisse zusammen:

Beispiel	Diisopropylxanthogendisulfid		Brookfield-Viskosität bei 60° C des isolierten Polymeren cP	Zerreißfestigkeit des gehärteten Polymeren kg/cm²
	Teile	Molteile		
2	5,0	0,0185	450 000	147,65
3	5,4	0,020	350 000	147,65

#### Beispiele 4 bis 6

Es werden Polymerisationen, wie im Beispiel 1 beschrieben, durchgeführt, außer daß in jedem Beispiel an Stelle von Cumolhydroperoxyd eine äquimolare Menge eines anderen Peroxydes (0,00092 Molteile) verwendet werden. Die Polymerisation verläuft wie im Beispiel 1 beschrieben. Die folgenden Hydroperoxyde werden verwendet:

Beispiel	Hydroperoxyd	Brookfield-Viskosität bei 60° C des frisch isolierten Polymeren cP
4	Diisopropylbenzolhydroperoxyd .....	630 000
5	Pinanhydroperoxyd .....	470 000
6	Methyläthylketonperoxyd	1 160 000

#### Beispiel 7

Eine Polymerisation wird, wie im Beispiel 1 beschrieben, durchgeführt, außer daß Natriumpyrosulfit an Stelle von Natriumhydrosulfit verwendet wird. Die Polymerisation wird durch Zugabe von 0,067 Ge-

wichtsteilen Natriumpyrosulfit eingeleitet und danach durch Zugabe der nötigen Menge einer Lösung, die 0,01 Teile Natriumpyrosulfit, 0,0002 Teile Natriumhydroxyd und 0,23 Teile Wasser enthält, aufrecht-  
5 erhalten. Das isolierte Polymere hat eine Brookfield-Viskosität bei 60° C von 600 000 cP.

Das Polymere wird, wie im Beispiel 1 beschrieben gemischt und gehärtet, außer daß ein mittel- bis grobteiliger theratomischer Ruß an Stelle des Ofenrußes benutzt wird. Die Zerreißfestigkeit des gehärteten Polymeren beträgt 168,74 kg/cm² (ASTM-Methode D 412-51 T).

#### Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Chloroprenpolymerisaten durch Polymerisation von Chloropren oder dessen Mischungen mit bis zu 10% eines die Gruppe  $\text{CH}_2=\text{C}<$  enthaltenden Monomeren in wäßriger Emulsion in Gegenwart eines Dialkylxanthogendisulfids, dessen Alkylgruppen 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man das Dialkylxanthogendisulfid in Mengen von 0,01 bis 0,04 Mol je 100 Gewichtsteile Monomeres einsetzt und bei einer Temperatur von 15 bis 25° C, einem pH-Wert von 5 bis 11 und in Gegenwart eines Katalysatorsystems polymerisiert, das je 100 Gewichtsteile Monomeres

- 0,00065 bis 0,0013 Mol eines organischen Hydroperoxyds,
- 0,1 bis 0,3 Gewichtsteile eines anorganischen wasserlöslichen Persulfats und
- wenigstens 0,05 Gewichtsteile eines anorganischen wasserlöslichen Hydrosulfits und/oder Pyrosulfits enthält,

wobei a) und b) dem Polymerisationssystem vor Einleitung der Polymerisation getrennt zugesetzt werden und die Polymerisation dann durch Zugabe von c) eingeleitet und aufrechterhalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart eines Katalysatorsystems polymerisiert, das als Bestandteil a) ein organisches Hydroperoxyd mit 4 bis 21 Kohlenstoffatomen, insbesondere  $\alpha,\alpha$ -Dimethylbenzylhydroperoxyd, enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart eines Katalysatorsystems polymerisiert, das als Bestandteil c) Natriumhydrosulfit enthält.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart eines Katalysatorsystems polymerisiert, das als Bestandteil b) Ammoniumpersulfat enthält.

In Betracht gezogene Druckschriften:  
Britische Patentschriften Nr. 512 458, 822 840.